

## LAMINATED POLYESTER FILM FOR PACKAGING

**Publication number:** JP2003012841 (A)

**Publication date:** 2003-01-15

**Inventor(s):** KUBO KOJI; OKUYAMA SHUNSUKE; FURUYA KOJI +

**Applicant(s):** TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD +

**Classification:**

- international: *B65D65/40; B32B27/00; B32B27/30; B32B27/36; C08J7/04; C09D133/00; C09D133/10; C09D133/14; C09D167/00; B65D65/40; B32B27/00; B32B27/30; B32B27/36; C08J7/00; C09D133/00; C09D133/10; C09D133/14; C09D167/00; (IPC1-7): C08J7/04; B32B27/00; B32B27/30; B32B27/36; B65D65/40; C09D133/00; C09D133/10; C09D133/14; C09D167/00; C08L67/00*

- European:

**Application number:** JP20010198118 20010629

**Priority number(s):** JP20010198118 20010629

Abstract of **JP 2003012841 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a laminated polyester film, excellent in oligomer sealing property, adhesion to a metal oxide and cutting resistance, and useful for a packaging material needing a gas barrier property, particularly. **SOLUTION:** The laminated polyester film for the packaging has a coating film wherein a binder resin and a coating liquid are coated, dried and oriented on at least one side surface of a polyester film. The binder resin is composed of a acryl-polyester resin and the coating liquid is composed of unreactive particles having an average particle diameter of 20-100 nm of 1-20 pts.wt. per a total of solid content.

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12841

(P2003-12841A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 J 7/04	C F D	C 0 8 J 7/04	C F D B 3 E 0 8 6
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	H 4 F 0 0 6
27/30		27/30	A 4 F 1 0 0
27/36		27/36	4 J 0 3 8
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-198118(P2001-198118)

(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(71) 出願人 301020226

帝人デュボンフィルム株式会社

東京都千代田区内幸町二丁目1番1号

(72) 発明者 久保 耕司

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人デュボンフィルム株式会社相模原研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 包装用積層ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 オリゴマー封止性、金属酸化物接着性、及び耐削れ性に優れ、特にガスバリア性を必要とする包装用材料に有用な積層ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエステルフィルムの少なくとも一方の表面に、アクリルーポリエステル樹脂から成るバインダー樹脂と、平均粒径が20～100nmの不活性粒子をぜ全固形分当たり1～20重量%を含有する塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた塗膜が設けられていることを特徴とする包装用積層ポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルフィルムの少なくとも一方の表面に、アクリル-ポリエステル樹脂から成るバインダー樹脂と、平均粒径が20～100nmの不活性粒子を全固形分当たり1～20重量%を含有する塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた塗膜が設けられていることを特徴とする包装用積層ポリエステルフィルム。

【請求項2】 アクリル-ポリエステル樹脂のポリエステル樹脂成分/アクリル樹脂成分のモル比が1/9以上5/5以下であり、該アクリル樹脂成分がアルキルメタクリレート成分50モル%以上95モル%以下、エポキシ含有アクリル系モノマー成分3モル%以上30モル%以下及びアルキルアクリレート成分3モル%以上30モル%以下からなる成分を主成分とした樹脂成分である請求項1に記載の包装用積層ポリエステルフィルム。

【請求項3】 塗膜を有する面の中心線平均粗さ(Ra)が1nm以上20nm未満である請求項1または請求項2に記載の包装用積層ポリエステルフィルム。

【請求項4】 フィルム中のアンチモン量が全酸成分当たり10mmol%以下である請求項1～3のいずれかに記載の包装用積層ポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は包装用積層ポリエステルフィルムに関する。更に詳しくはオリゴマー封止性、金属酸化物接着性及び耐削れ性に優れ、ガスバリア性を必要とする包装用材料に有用な積層ポリエステルフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートフィルムは、その機械強度、熱寸法安定性等に優れる点から、多くの軟包装用フィルムの構成素材として用いられている。その中でも、食品や薬品は、酸素や水蒸気によって腐敗や変質が促進されるため、長期保管するためには外気からの酸素や水蒸気の侵入を遮断する効果を持った、いわゆるガスバリア性に優れた材料で包装を行う必要がある。ガスバリア性に優れたフィルムとしてポリ塩化ビニリデンやエチレンビニルアルコール共重合体を積層したものが知られており、また、金属酸化物薄膜を高分子フィルム基材上に形成したものが知られている。例えば、酸化アルミニウム薄膜をポリエステルフィルム上に形成したものが、特公昭62-179935号公報により知られている。

【0003】しかし、ポリ塩化ビニリデンやエチレンビニルアルコール共重合体を積層したものは、耐熱性が乏しく、レトルト処理などの高温湿熱処理によりガスバリア性が劣化する欠点を有する。更に、ポリ塩化ビニリデンは焼却時に塩素ガスの発生があり、地球環境への影響が懸念されている。

【0004】また、金属酸化物薄膜をポリエステルフィ

ルム上に形成する場合、熱処理によって表面に析出する低分子化合物やオリゴマーを低減するとガスバリア性が良好になることが、特開2000-108285号公報により知られている。しかしながら、基材としてポリエステルフィルムを用いた場合、一般的にポリエステルフィルムは金属酸化物との接着性に乏しく、界面における剥離を生じ、ガスバリア性が低下するという問題が存在する。

【0005】この問題の解決策として、特開平11-198326号公報、特開平11-198327号公報、特開平11-334010号公報には、フィルムの少なくとも片面に易接着性被膜を設けた易接着性ポリエステルフィルムが提案されているが、特に要求性能の厳しい用途ではオリゴマー封止性に劣るために金属酸化物蒸着後のガスバリア性が不十分であったり、またフィルム製造工程や加工工程での耐削れ性に劣るために易接着性被膜に欠陥が生じ、金属酸化物蒸着後のガスバリア性が低下することが問題となっている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、表面に特定の樹脂と、特定の平均粒径の不活性粒子とからなる塗膜を有するポリエステルフィルムを基体に用いることにより、オリゴマー封止性、金属酸化物接着性、及び耐削れ性に優れ、金属蒸着後のガスバリア性に優れた包装用積層ポリエステルフィルムが得られることを見出し、本発明に至った。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、ポリエステルフィルムの少なくとも一方の表面に、アクリル-ポリエステル樹脂から成るバインダー樹脂と、平均粒径が20～100nmの不活性粒子を全固形分当たり1～20重量%を含有する塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた塗膜が設けられていることを特徴とする包装用積層ポリエステルフィルムである。

【0008】本発明においてポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなる線状飽和ポリエステルである。このジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を例示することができる。これらのジカルボン酸成分のうち、フィルムの機械的性質の点からテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が特に好ましい。

【0009】また、グリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ポリエチレングリ

コールなどを例示することができる。これらのグリコール成分のうち、フィルムの剛直性の点からエチレングリコールが特に好ましい。

【0010】本発明におけるポリエステルは、第3成分として上記ジカルボン酸成分あるいはグリコール成分を共重合したコポリエステルであってもよく、三官能以上の多価カルボン酸成分あるいはポリオール成分を、得られるポリエステルが実質的に線状となる範囲（例えば5モル%以下）で少量共重合したコポリエステルであってもよい。

【0011】かかるポリエステルは従来から知られており、また常法により作ることができる。このポリエステルの固有粘度（オルトクロロフェノール中、35℃）は0.45（dl/g）以上、さらには0.45～0.90（dl/g）であることが好ましく、これによりフィルムの剛性が高いなどの機械的特性が良好となる。

【0012】本発明において、ポリエステルフィルムを形成するポリエステルは、重縮合金属触媒残渣が150ppm未満、かつアンチモンの量が全酸成分（1mol）当たり10mmol%以下であることが好ましく、これにより透明性の高いフィルムが得られる。

【0013】本発明におけるポリエステルフィルムは二軸延伸フィルムであることが好ましく、その厚さは1μm以上、好ましくは5～500μm、特に好ましくは9～350μmである。この厚さが1μm未満では、フィルムを製膜する際に切断が多発して好ましくない。一方、500μmより厚くなると、フィルムに腰がありすぎ、製膜性が劣る傾向が見られる。

【0014】前記ポリエステルフィルムは単層構造であっても、共押出法等による2層以上の多層構造であってもよい。

【0015】本発明においては、上記ポリエステルフィルムの少なくとも片面にオリゴマー封止塗膜を設けるが、この塗膜はアクリル-ポリエステル樹脂からなるバインダー樹脂と、平均粒径が20～100nmの不活性粒子を全固形分当たり1～20重量%を含有する塗液を塗布し、乾燥、延伸して設ける。

【0016】前記アクリル-ポリエステル樹脂は、アクリル変性ポリエステル樹脂、ポリエステル変性アクリル樹脂を包含する意味で用いられており、ポリエステル樹脂成分（A）とアクリル樹脂成分（B）とが互いに結合したものである。この結合は、例えばグラフトタイプ、ブロックタイプを包含する。かかるアクリル-ポリエステル樹脂は、例えばポリエステル樹脂成分の両端にラジカル開始剤を付加してアクリル単量体の重合を行わせたり、ポリエステル樹脂成分の側鎖にラジカル開始剤を付加してアクリル単量体の重合を行わせたり、あるいはアクリル樹脂成分の側鎖に水酸基を付け、末端にイソシアネート基やカルボキシル基を有するポリエステル樹脂成分と反応させる等によって製造することができる。

【0017】前記アクリル-ポリエステル樹脂を構成するポリエステル樹脂成分（A）は、ジカルボン酸成分とグリコール成分とを構成成分とする線状ポリエステルである。このジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、フェニルインダレンジカルボン酸、ダイマー酸等を例示することができる。これらの成分は二種以上を用いることができる。更に、これらの成分とともにマレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の如き不飽和多塩基酸やp-ヒドロキシ安息香酸、p-(β-ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の如きヒドロキシカルボン酸を少割合用いることができる。不飽和多塩基酸成分やヒドロキシカルボン酸成分の割合は高々10モル%、好ましくは5モル%以下である。

【0018】また、グリコール成分としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、キシリレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリ(エチレンオキシ)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシ)グリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物、水添ビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物などを例示することができる。これらは二種以上を用いることができる。

【0019】かかるグリコール成分の中でもエチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物やポリプロピレンオキシサイド付加物、1,4-ブタンジオールが好ましく、更に好ましくは、エチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物やプロピレンオキシサイド付加物である。

【0020】また、前記ポリエステル樹脂成分には、水性液化を容易にするために、若干量のスルホン酸塩基を有する化合物やカルボン酸塩基を有する化合物を共重合させることが可能であり、その方が好ましい。

【0021】このスルホン酸塩基を有する化合物としては、例えば5-Naスルホイソフタル酸、5-アンモニウムスルホイソフタル酸、4-Naスルホイソフタル酸、4-メチルアンモニウムスルホイソフタル酸、2-Naスルホイソフタル酸、5-Kスルホイソフタル酸、4-Kスルホイソフタル酸、2-Kスルホイソフタル酸、Naスルホコハク酸等のスルホン酸アルカリ金属塩系またはスルホン酸アミン塩系化合物等を好ましく挙げることができる。

【0022】このカルボン酸塩基を有する化合物としては、例えば無水トリメリット酸、トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、ジメチロールプロピオン酸

等、あるいはこれらのモノアルカリ金属塩等を挙げることができる。なお、遊離カルボキシル基は共重合後にアルカリ金属化合物やアミン化合物を作用させてカルボン酸塩基とする。

【0023】また、前記アクリルポリエステル樹脂を構成するアクリル樹脂成分(B)は、そのモノマー成分として、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ソーダ、アクリル酸アンモニウム、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ソーダ、メタクリル酸アンモニウム、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等を例示することができる。これらのモノマー成分は、例えばスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ジビニルベンゼン、スチレンスルホン酸ソーダ、ビニルスルホン酸ソーダ、メタリルスルホン酸ソーダ等の他の不飽和単量体成分と併用することもできる。

【0024】前記アクリル樹脂成分は、さらに、アルキルメタクリレート成分が50モル%以上95モル%以下、エポキシ基含有アクリル系モノマー成分が3モル%以上30モル%以下およびアルキルアクリレート成分が3モル%以上30モル%以下からなる成分を主成分とすることが好ましい。前記アクリルメタクリレート成分の割合は、より好ましくは60モル%以上90モル%以下である。この割合が50モル%に満たないと、アクリルポリエステル樹脂の重合が難しくなる。一方、96モル%を超えると、エポキシ基含有アクリル系モノマー成分、アルキルアクリレート成分の割合が減少し、耐削れ性が悪化する。

【0025】前記アクリルポリエステル樹脂のポリエステル樹脂成分/アクリル樹脂成分のモル比は1/9以上5/5以下が好ましく、より好ましくは2/8以上4/6以下である。この比が1/9未満であると、塗膜のポリエステルフィルムとの密着性が不足し、一方5/5を超えると、塗膜の耐削れ性、オリゴマー封止性が劣るようになり、好ましくない。

【0026】本発明におけるオリゴマー封止性塗膜を形成させる塗液には、塗膜とポリエステルフィルムとの接着性を調節するため、上記以外のバインダー樹脂を配合することができる。かかる樹脂としては、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、ポリエーテル樹脂、水溶性樹脂等を挙げることができる。

【0027】本発明におけるオリゴマー封止性塗膜には、平均粒径が20~100nmの不活性粒子を、塗液中の全固形分当たり1~20重量%を含有することが必要である。好ましくは3~15重量%である。この不活性粒子としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、

酸化ケイ素、ケイ酸ソーダ、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化錫、カーボンブラック、二硫化モリブデン等の無機粒子、アクリル系架橋重合体、スチレン系架橋重合体、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンワックスなどの有機粒子を挙げることができる。

【0028】前記不活性粒子の平均粒径は、20~100nmであることが必要であるが、好ましくは25~80nmである。この平均粒径が20nm未満であると、フィルム製造工程や加工工程での耐削れ性に劣り、金属酸化物蒸着後のガスバリア性が低下する。一方、100nmを超えると、透明性が損なわれる。また、不活性粒子の量は、塗液中の全固形分当たり1~20重量%を含有することが必要であるが、1重量%未満ではフィルム製造工程や加工工程での耐削れ性に劣り、一方20重量%を超えると透明性が損なわれる。

【0029】本発明におけるオリゴマー封止性塗膜を形成させる塗液には、塗液、特に水性塗液の安定性を向上させ、塗液をポリエステルフィルムに塗布する際の濡れ性を向上させるため、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えばアルキレンオキシサイド単独重合体、アルキレンオキシサイド共重合体、脂肪酸アルコール・アルキレンオキシサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸アミドアルコール等のノニオン系界面活性剤、4級アンモニウム塩を有する化合物、アルキルピリジニウム塩を有する化合物、スルホン酸塩を有する化合物などのカチオン系またはアニオン系界面活性剤などを例示することができ、特にノニオン系界面活性剤が好ましい。

【0030】本発明における塗液の固形分濃度は0.5~30重量%であることが好ましい。この固形分濃度が0.5重量%未満であると、ポリエステルフィルムへの濡れ性が不足し、一方30重量%を超えると、塗布外観が悪化する傾向がある。

【0031】本発明においては、上述の各成分を含む塗液はポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布するが、該ポリエステルフィルムとしては配向結晶が完了する前のポリエステルフィルムが好ましい。配向結晶が完了する前のポリエステルフィルムとしては、ポリエステルを熱溶融してそのままフィルム状と成した未延伸フィルム、未延伸フィルムを縦方向または横方向のいずれか一方に配向せしめた一軸延伸フィルム、縦方向および横方向の二方向に低倍率延伸配向せしめたもの(最終的に縦方向および横方向に再延伸せしめて配向結晶化を完了せしめる前の二軸延伸フィルム)等を例示することができる。

【0032】ポリエステルフィルムへの塗液の塗布方法としては、公知の任意の塗工法が適用できる。例えば、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビア

コート法、リバースコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、含浸法およびカーテンコート法等を単独または組み合わせて適用すると良い。なお、水性塗液を用いる場合には、塗液の安定性を助ける目的で若干量の有機溶剤を含ませてもよい。

【0033】塗布量は走行しているフィルム1m<sup>2</sup>当たり、0.5～50gが好ましく、更に好ましくは5～30gである。最終乾燥塗膜の厚さとしては、0.02～1μmが好ましく、更に好ましくは0.02～0.8μmである。塗膜の厚さが0.02μm未満であると、オリゴマー封止性が不十分となり、他方1μmを超えると、耐ブロッキング性が低下する傾向がある。塗布は、フィルムの用途に応じて片面のみに行うことも両面に行うこともできる。塗布後、乾燥することにより均一な塗膜となる。

【0034】本発明においては、ポリエステルフィルムに塗液を塗布した後、乾燥、延伸処理を行うが、この乾燥は90～130℃で2～20秒間行うのが好ましい。また、この乾燥は延伸処理の余熱処理ないし延伸時の加熱処理を兼ねることができる。ポリエステルフィルムの延伸処理は、温度70～140℃で縦方向に2.5～7倍、横方向に2.5～7倍、面積倍率で8倍以上、更には9～28倍延伸するのが好ましい。再延伸する場合には、1.05～3倍の倍率で延伸するのが好ましい（但し、面積倍率は前記と同じ）。延伸後の熱固定処理は、最終延伸温度より高く融点以下の温度で1～30秒行うのが好ましい。例えばポリエチレンテレフタレートフィルムでは170～240℃で2～30秒熱固定するのが好ましい。

【0035】本発明におけるポリエステルフィルムは、塗膜を有する面の中心線平均粗さ(Ra)が1nm以上

ランクA：バーに白粉の付着が無い（耐削れ性良好）

ランクB：バーに白粉がやや付着する（耐削れ性やや良好）

ランクC：バーに白粉が多量に付着する（耐削れ性不良）

【0042】5. オリゴマー封止性  
150mm×100mmに切断したサンプルフィルムを乾燥機で150℃において1hr加熱処理を行った後、サンプルフィルムの表面に指などが触れないように十分

ランクA：オリゴマーの発生が無い（オリゴマー封止性良好）

ランクB：オリゴマーがやや発生する（オリゴマー封止性やや良好）

ランクC：多量のオリゴマーが発生する（オリゴマー封止性不良）

【0043】6. 酸素透過率

フィルムを真空蒸着装置に供給し、 $5 \times 10^{-5}$  Torrの真空下、10kwの電子ビーム加熱方式によりSiO及びSiO<sub>2</sub>を加熱蒸発させて、フィルムの塗膜を有する面側に厚み52nmのSiO<sub>x</sub>の透明な薄膜が形成された蒸着フィルムを得る。次いで、このフィルムの蒸着面に、ウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業製、ディックドライLX-703AとKR-90を15:1の割合で配合した二成分系接着剤）を3μm塗工した後、

20nm未満であることが好ましい。この表面粗さ(Ra)が1nm未満であると、フィルム製造工程や加工工程での耐削れ性に劣ることがある。一方、20nm以上であると、透明蒸着層の表面欠陥が生じやすくなり、ガスバリアー特性が悪化するため、好ましくない。

【0036】かくして得られたオリゴマー封止性積層ポリエステルフィルムは、オリゴマー封止性、金属酸化物接着性、耐削れ性に優れ、金属酸化物蒸着後のガスバリア性に優れたものであり、特に包装材料用フィルムとして極めて有用である。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。本発明における評価は次に示す方法で行った。

【0038】1. 固有粘度〔η〕

o-クロロフェノールを溶媒として用い、35℃で測定した値（単位：dl/g）である。

【0039】2. 中心線平均粗さ(Ra)

JIS B-6601に規定する方法により、カットオフは0.25mm、測定触針は半径3μmのものを用いて表面粗さ計（東京精密製 サーフコム3B型）にて測定する。

【0040】3. 曇り度（ヘーズ）

JIS K-6714にて測定し、厚み12μmに換算する。ヘーズは2.5%以下のものが好ましい。

【0041】4. 耐削れ性

20mm幅に切断したフィルムサンプルを用い、フィルムの塗膜塗設面を直径10mmの円柱状ステンレス製固定バーに当てて200gの荷重を加えた状態で80m走行させた後、バーに付着した塗膜の白粉を観察し、耐削れ性を下記の基準で評価する。

注意して静置することで室温まで冷却する。得られるサンプルフィルムの表面を顕微鏡（反射、倍率：50倍、200倍）で観測し、オリゴマー封止性を下記の基準で評価する。

厚み50μmの低密度ポリエチレンフィルム（タマポリ製、V-1）をドライラミネート法で貼り合わせる。得られるフィルムに対して、JIS K-7126に準じてガス透過率測定装置（東洋精機製、MC-1型）を用いて25℃における酸素透過率を測定する。また、この加工フィルムを更にレトルト処理（120℃×30分）を施した後の酸素透過率も同様に測定する。

【0044】[実施例1] ジメチルテレフタレートとエチレングリコールとを、エステル交換触媒として酢酸マ

ンガンを、重合触媒として酸化ゲルマニウムを、安定剤として亜リン酸を使用してエステル交換反応させ、反応終了後に滑剤として凝集粒子である平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の多孔質シリカ粒子をポリマーに対して $800\text{ppm}$ になるように添加して常法により重合し、固有粘度(オルソクロロフェノール、 $35^\circ\text{C}$ ) $0.65\text{dl/g}$ のポリエチレンテレフタレート( $T_g:78^\circ\text{C}$ )を得た。

【0045】このポリエチレンテレフタレートのペレットを $170^\circ\text{C}$ で3時間乾燥後、押出機にて熔融温度 $295^\circ\text{C}$ で熔融し、不織布型フィルターで濾過し、スリット状ダイから表面温度 $20^\circ\text{C}$ の回転冷却ドラム上に押出し、未延伸フィルムを得た。続いて、この未延伸フィルムを $75^\circ\text{C}$ に予熱し、低速ローラーと高速ローラーの間で加熱して縦方向に3.6倍延伸し、急冷した後、下記固形分組成の1.5重量%水性塗液を上記フィルムの片面にロールコーターで塗布した。

【0046】<水性塗液の固形分組成>

(I) アクリル-ポリエステル樹脂 90重量%：幹ポリマーとしてのポリエステル樹脂成分が、テレフタル酸(18モル%) / イソフタル酸(70モル%) / 5-ナトリウムスルホイソフタル酸(12モル%) / エチレングリコール(92モル%) / ジエチレングリコール(8モル%) から成り、枝ポリマーとしてのアクリル樹脂成分が、メチルメタクリレート(80モル%) / グリシジルメタクリレート(15モル%) / n-ブチルアクリレート(5モル%) から成り、ポリエステル樹脂成分とアクリル樹脂成分の比がモル比で3:7であるグラフト共重合体

(II) 不活性粒子 5重量%：平均粒径 $80\text{nm}$ のシリカ微粒子

(III) 界面活性剤 5重量%：ポリオキシエチレンアルキルエーテル

続いて、ステンターに供給し、 $120^\circ\text{C}$ にて横方向に3.7倍に延伸した。得られた二軸延伸フィルムを $235^\circ\text{C}$ の温度で5秒間熱固定し、この間に1.5%幅弛緩し、更にフィルム温度が $100^\circ\text{C}$ 付近に低下したところで把持具から切り離して積層ポリエステルフィルムを得た。乾燥後の塗膜の膜厚は $0.02\mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0047】[実施例2] 塗液の固形成分が下記である以外は実施例1と同様にしてフィルムの片面にロールコーターで塗布した。

<水性塗液の固形分組成>

(I) アクリル-ポリエステル樹脂 77重量%：幹ポリマーとしてのポリエステル樹脂成分が、テレフタル酸(18モル%) / イソフタル酸(70モル%) / 5-ナトリウムスルホイソフタル酸(12モル%) / エチレングリコール(92モル%) / ジエチレングリコール(8モル%) から成り、枝ポリマーとしてのアクリル樹脂成分が、メチルメタクリレート(80モル%) / グリ

シジルメタクリレート(15モル%) / n-ブチルアクリレート(5モル%) から成り、ポリエステル樹脂成分とアクリル樹脂成分の比がモル比で5:5であるグラフト共重合体

(II) 不活性粒子 18重量%：平均粒径 $30\text{nm}$ の架橋アクリル微粒子

(III) 界面活性剤 5重量%：ポリオキシエチレンアルキルエーテル

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0048】[実施例3] 塗液の固形成分が下記である以外は実施例1と同様にしてフィルムの片面にロールコーターで塗布した。

<水性塗液の固形分組成>

(I) アクリル-ポリエステル樹脂 94重量%：幹ポリマーとしてのポリエステル樹脂成分が、テレフタル酸(18モル%) / イソフタル酸(70モル%) / 5-ナトリウムスルホイソフタル酸(12モル%) / エチレングリコール(92モル%) / ジエチレングリコール(8モル%) から成り、枝ポリマーとしてのアクリル樹脂成分が、メチルメタクリレート(80モル%) / グリシジルメタクリレート(15モル%) / n-ブチルアクリレート(5モル%) から成り、ポリエステル樹脂成分とアクリル樹脂成分の比が1:9であるグラフト共重合体

(II) 不活性粒子 1重量%：平均粒径 $80\text{nm}$ のシリカ微粒子

(III) 界面活性剤 5重量%：ポリオキシエチレンアルキルエーテル

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0049】[比較例1] 塗液の固形成分が下記である以外は実施例1と同様にしてフィルムの片面にロールコーターで塗布した。

<水性塗液の固形分組成>

(I) アクリル-ポリエステル樹脂 94重量%：幹ポリマーとしてのポリエステル樹脂成分が、テレフタル酸(18モル%) / イソフタル酸(70モル%) / 5-ナトリウムスルホイソフタル酸(12モル%) / エチレングリコール(92モル%) / ジエチレングリコール(8モル%) から成り、枝ポリマーとしてのアクリル樹脂成分が、メチルメタクリレート(80モル%) / グリシジルメタクリレート(15モル%) / n-ブチルアクリレート(5モル%) から成り、ポリエステル樹脂成分とアクリル樹脂成分の比が3:7であるグラフト共重合体

(II) 不活性粒子 0.5重量%：平均粒径 $100\text{nm}$ のシリカ微粒子

(III) 界面活性剤 5.5重量%：ポリオキシエチレンアルキルエーテル

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0050】[比較例2] 塗液の固形成分が下記である以外は実施例1と同様にしてフィルムの片面にロールコーターで塗布した。

## &lt;水性塗液の固形分組成&gt;

(I) アクリル-ポリエステル樹脂 80重量%：幹ポリマーとしてのポリエステル樹脂成分が、テレフタル酸(18モル%) / イソフタル酸(70モル%) / 5-ナトリウムスルホイソフタル酸(12モル%) / エチレングリコール(92モル%) / ジエチレングリコール(8モル%) から成り、枝ポリマーとしてのアクリル樹脂成分が、メチルメタクリレート(80モル%) / グリシジルメタクリレート(15モル%) / n-ブチルアクリレート(5モル%) から成り、ポリエステル樹脂成分とアクリル樹脂成分の比が3：7であるグラフト共重合体

(II) 不活性粒子 15重量%：平均粒径120nmのシリカ微粒子

(III) 界面活性剤 5重量%：ポリオキシエチレンアルキルエーテル

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0051】[比較例3] 塗液の固形成分が下記である以外は実施例1と同様にしてフィルムの片面にロールコーターで塗布した。

## &lt;水性塗液の固形分組成&gt;

(I) アクリル-ポリエステル樹脂 75重量%：幹ポリマーとしてのポリエステル樹脂成分が、テレフタル酸(18モル%) / イソフタル酸(70モル%) / 5-ナトリウムスルホイソフタル酸(12モル%) / エチレングリコール(92モル%) / ジエチレングリコール(8モル%) から成り、枝ポリマーとしてのアクリル樹脂成分が、メチルメタクリレート(80モル%) / グリシジルメタクリレート(15モル%) / n-ブチルアクリレート(5モル%) から成り、ポリエステル樹脂成分とアクリル樹脂成分の比が3：7であるグラフト共重合体

(II) 不活性粒子 20重量%：平均粒径15nmのシリカ微粒子

(III) 界面活性剤 5重量%：ポリオキシエチレンアルキルエーテル

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0052】[比較例4] 塗液の固形成分が下記である以外は実施例1と同様にしてフィルムの片面にロールコーターで塗布した。

## &lt;水性塗液の固形分組成&gt;

(I) アクリル-ポリエステル樹脂 70重量%：幹ポリマーとしてのポリエステル樹脂成分が、テレフタル酸(18モル%) / イソフタル酸(70モル%) / 5-ナトリウムスルホイソフタル酸(12モル%) / エチレングリコール(92モル%) / ジエチレングリコール(8モル%) から成り、枝ポリマーとしてのアクリル樹脂成分が、メチルメタクリレート(80モル%) / グリシジルメタクリレート(15モル%) / n-ブチルアクリレート(5モル%) から成り、ポリエステル樹脂成分とアクリル樹脂成分の比が3：7であるグラフト共重合体

(II) 不活性粒子 25重量%：平均粒径80nmのシリカ微粒子

(III) 界面活性剤 5重量%：ポリオキシエチレンアルキルエーテル

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0053】[比較例5] 実施例1において、水性塗液を塗布せずに直接一軸延伸ポリエステルフィルムを横方向に延伸することで二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

	ヘーズ %	Ra nm	耐削れ性	オリゴマー封止性	酸素透過率 cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> /24hr/atm)	レトルト後酸素透過率 cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> /24hr/atm)
実施例1	1.8	17	A	A	0.7	0.8
実施例2	2.1	18	A	A	0.9	1.0
実施例3	1.6	16	B	B	1.0	1.1
比較例1	1.5	16	C	C	1.5	1.9
比較例2	2.8	21	A	B	1.2	1.4
比較例3	2.1	15	C	C	1.7	2.1
比較例4	3.0	22	A	A	1.3	1.4
比較例5	1.6	15	A	C	1.5	3.6

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、オリゴマー封止性、金属酸化物接着性、及び耐削れ性に優れ、さらに金属酸化

物蒸着後のガスバリア性が優れ、特にガスバリア性を必要とする包装用材料に有用な積層ポリエステルフィルムを提供することができる。



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 D	133/00	C 0 9 D	133/00
	133/10		133/10
	133/14		133/14
	167/00		167/00
// C 0 8 L	67:00	C 0 8 L	67:00
(72)発明者 奥山 俊介		Fターム(参考)	3E086 BA04 BA15 BA33 BA35 BB02
神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝			BB05 CA01 CA28 DA06
人デュボンフィルム株式会社相模原研究セ		4F006	AA35 AB13 AB16 AB19 AB33
ンター内			AB35 AB38 AB39 AB43 AB52
(72)発明者 古谷 幸治			AB72 AB74 AB75 AB76 BA01
神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝			BA02 CA07 DA04
人デュボンフィルム株式会社相模原研究セ		4F100	AA20 AA29A AK25B AK41A
ンター内			AK41B AK42 AK53B BA02
			BA07 CA23B CC01B DD01B
			EH46B GB15 JD02 JL11
			YY00B
		4J038	CB022 CC002 CG002 CG141
			CP121 CQ001 DA002 DB002
			DD051 DF002 DG002 DH002
			DL032 GA03 GA06 GA07
			GA11 GA13 HA026 HA206
			HA286 HA356 KA20 NA08
			NA09 PA19 PB04 PC02 PC08